

Monomer - Polymer-Systeme mit steuerbarer Topfzeit

1. Gebiet der Technik

Die Erfindung beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, bestehend aus einem Emulsionspolymerisat oder mehreren Emulsionspolymerisaten und einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten eines Redoxinitiatorsystems enthalten können.

2. Stand der Technik

Durch Redoxinitilierung härtende Zweikomponentensysteme auf Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind seit langem bekannt. In der Regel geht man so vor, dass einem flüssigen Monomer oder Monomergemisch, das eine Redoxkomponente enthalten kann, vor der Anwendung die fehlenden Redoxsystemkomponenten bzw. alle Redoxsystemkomponenten zugesetzt werden.

Daneben werden Systeme beschrieben, die zusätzlich ein im Monomer oder Monomergemisch gelöstes Polymer enthalten. Vor allem von Dentalanwendungen sind weiterhin Systeme bekannt, bei denen flüssiges Monomer, ein Perlpolymerisat und ein Redoxinitiatorsystem vor der Anwendung zu einer hochviskosen Masse gemischt werden.

DE 43 15 788 (Degussa AG) beschreibt eine Ampulle, die ein aushärtbares Bindemittel enthält. Das Bindemittel besteht aus einem Polymer, einem Reaktivverdünner und einem Initiator. Der Initiator befindet sich in einer Glasampulle, wenn der Dübel im Bohrloch befestigt wird, wird die Glasampulle mit den Initiator zerstört und das Bindemittel härtet aus und verankert den Dübel im Bohrloch.

DE-OS 1 544 924 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines zahnärztlichen Reparaturmaterials zur Reparatur von Prothesen, indem man ein Perlpolymerisat aus überwiegend Methacrylsäureester, beispielsweise Methacrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester (92 : 8) mit Monomeren, wie beispielsweise 95 Teilen Methacrylsäuremethylester und 5 Teilen Methacrylsäure oder 85 Teilen Methacrylsäuremethylester, 10 Teilen Methacrylsäureoxypropylester und 5 Teilen Methacrylsäure, vermischt, und Redox-Initiator hinzugibt. Man erreicht Topfzeiten von 4-5 Minuten.

DE 27 10 548 beschreibt eine lagerstabile härtbare Masse bestehend aus monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen, sowie einer oder mehrere der Härtung dienende Komponenten. Eine oder auch beide der genannten Komponenten sind mit einer reaktionshindernden Schutzhülle umgeben. Die Mikrokapseln müssen chemisch inert gegenüber der inneren und äußeren Phase, diffusionsdicht sowie bruchfest, elastisch und temperaturstabil sein. Ferner beinhaltet die härtbare Masse ein Schutzhüllensprengmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze. Die Schutzhüllensprengmittel bestehen ganz oder teilweise aus Mikrohohlkörpern, die durch üblicherweise auf die Masse aufgebrachte Kräfte nicht zerstört werden. Zur Härtung hingegen werden Kräfte aufgebracht, die durch den dabei entstehenden Mahl- und Reibeffekt der stabilen Mikrohohlkörper, die Schutzhüllen mindestens teilweise zerstören.

Alle diese Systeme haben den Nachteil, dass nach dem Zusammenmischen der Komponenten die für die Verarbeitung zur Verfügung stehende Zeit (Topfzeit) beschränkt ist, oder dass bei der Applikation Energie, beispielsweise in Form von Mahl- und Reibkräften eingebracht werden muss. Zwar lässt sich durch Reduzierung der Redoxkomponentenkonzentration die Topfzeit bedingt verlängern, dem sind jedoch Grenzen gesetzt, da mit sinkender Redoxkomponentenkonzentration die Aushärtung beeinträchtigt wird. Ein weiterer Nachteil der Formulierungen des Standes der Technik besteht darin, dass die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) von leichtflüchtigen Monomeren, wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester, überschritten werden können. Diesem anwendungstechnischen Nachteil kann man nur begrenzt durch die Verwendung von schwerer flüchtigen Monomeren begegnen, da die oben beschriebenen Perlpolymerisate durch die schwerer flüchtigen Monomere nicht mit ausreichender Geschwindigkeit angequollen werden. Ferner ist die Sauerstoffinhibierung der Polymerisation beim Einsatz der schwerer flüchtigen Monomeren stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Methacrylsäuremethylester.

DE 100 51 762 stellt Monomer-Polymersysteme auf Basis wässriger Dispersionen zur Verfügung, die neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bieten, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren und darüber hinaus einfach handhabbar zu sein und über eine hohe Lagerstabilität zu verfügen. Hierzu werden Mischungen von wässrigen Dispersionen verwendet, deren Teilchen mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer angequollen worden sind, das jeweils eine der Redoxkomponenten enthielt. Diese angequollenen wässrigen Systeme sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und härten erst nach Verdunsten des Wassers und der nachfolgenden Filmbildung aus. Der Nachteil dieser Systeme ist, dass die Aushärtung durch die erforderliche Verdunstung des Wassers, insbesondere bei dickeren Schichten,

lange dauert und größere Anteile Wasser bei einer Reihe von Anwendungen wie Reaktivklebern stören.

WO 99/15592 beschreibt Reaktiv-Plastisole, die nach thermischer Gellierung und Aushärtung zu Filmen mit guten mechanischen Eigenschaften führen. Diese Plastisole bestehen aus einem bekannten Basispolymerisat, vorzugsweise in Form eines sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats, einem reaktiven Monomeranteil, bestehend aus mindestens einem monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, einem Weichmacher sowie gegebenenfalls weiteren vernetzenden Monomeren, Füllstoffen, Pigmenten und Hilfsstoffen. Das Basispolymerisat kann einen Kern/Schale-Aufbau haben und von 0 – 20 % an polaren Comonomeren enthalten. Die Plastisole sind über Wochen lagerstabil und müssen zur Verfilmung auf hohe Temperaturen (z. B. 130 °C) erhitzt werden.

3. Aufgabe

Aufgabe der Erfindung war es, bei Raumtemperatur härtende Systeme zur Verfügung zu stellen, deren Topfzeit in weiten Grenzen einstellbar ist und die trotzdem zu einem definierten Zeitpunkt ohne Energiezufuhr schnell, z.B. innerhalb von 100 min, bevorzugt innerhalb von weniger als 50 min, vollständig aushärten. Ferner soll die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen vermieden werden, da die Aushärtung zu lange dauert und das Wasser bei einigen Anwendungen stört. Die Verwendung einer wässrigen Polymerisation ist dann statthaft, wenn der eingeschleuste Wassergehalt so gering ist, dass er die Anwendung nicht stört, z. B. dann wenn keine Filmbildung erforderlich ist. Ferner bestand die Aufgabe darin, auch in dünnen Schichten ohne Luftausschluss eine vollständige Aushärtung zu erreichen. Eine weitere, erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe besteht darin, geruchliche Belästigungen zu minimieren und die Konzentration an Monomer in der Luft unter den für das jeweilige Monomer gültigen MAK-Werten zu halten.

4. Lösung

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein System, bestehend aus folgenden Komponenten:

Komponente A

0,8 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B eines Redoxinitiatorsystems, überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert, enthält

Komponente B

30 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Redoxkomponenten getrennt in zwei oder mehr Emulsionspolymerisaten (Komponente A und Komponente A', ggf. A'') enthalten, welche vor der Anwendung in einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung suspendiert werden. Die Komponenten A und Komponenten A' und ggf. A'' können gleich oder verschieden aufgebaut sein, fallen aber immer unter die allgemeine Definition von A.

5. Beschreibung der Erfindung

Vor der Anwendung wird das vorzugsweise sprühgetrocknete Emulsionspolymerisat mit absorbierter Initiator-Komponente in einem Monomer oder einer Monomermischung, die die zweite, und ggf. dritte Initiator-Komponente des Redoxsystems enthält, zusammen mit den Komponenten D suspendiert. Das suspendierte Polymer wird angequollen, die absorbierte Initiator-Komponente wird freigesetzt und somit die Polymerisationsreaktion gestartet. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass zumindest ein erheblicher Teil der Initiator-Komponente in den Teilchen eingequollen vorliegt, da die Polymerisation erst nach Anquellung einsetzt.

Es ist wahrscheinlich nicht erforderlich, dass die gesamte Initiator-Komponente im Teilchen absorbiert vorliegt. Wichtig ist, dass der Teil, der außerhalb des Teilchens verfügbar ist, so klein ist, dass er nicht in der Lage ist, eine schnelle Polymerisation auszulösen. Wichtig ist, dass der Hauptteil der Polymerisation erst abläuft, wenn die Teilchen angequollen sind.

Komponente A: Das Emulsionspolymerisat

Die Komponente A besteht aus folgenden Monomeren:

- a) 5 bis 100 Gew.-% an monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C,
- b) 0 bis 70 Gew.-% an mit dem (Meth)acrylatmonomeren copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0 bis 5 Gew.-% an einer mehrfach ungesättigten Verbindung und
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines polaren Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C

Das Emulsionspolymerisat ist im wesentlichen aus Methacrylat- und Acrylatmonomeren sowie Styrol und/oder Styrolderivaten aufgebaut.

Bevorzugt ist der Aufbau aus 90 % Methacrylat- und Acrylatmonomeren, besonders bevorzugt ist der Aufbau aus ausschließlich Methacrylat- und Acrylatmonomeren.

Komponente A a)

Beispiele für monofunktionelle Methacrylat- und Acrylatmonomere mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C sind beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat. Methoden zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit von organischen Verbindungen sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt werden Methacrylatmonomere, insbesondere Methylmethacrylat, eingebaut, um eine hohe Glasstemperatur zu erreichen und Methacrylate mit einer C-Zahl > 4 in der Seitenkette und Acrylate, um die Glasstemperatur abzusenken. Vorteilhafterweise werden die Monomeren so kombiniert, dass eine Glasstemperatur über 60°C resultiert, bevorzugt über 80° C und insbesondere über 100° C. Die Glasstemperaturen werden gemessen nach EN ISO 11357.

Bei bekannter Glasstemperatur der Homopolymeren lassen sich die Glasstemperaturen der Copolymeren nach folgender Formel von Fox berechnen:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

Dabei bedeuten: T_g die Glasstemperatur des Copolymerisats (in K), T_{gA} , T_{gB} , T_{gC} usw. die Glasstemperaturen der Homopolymerisate der Monomere A, B, C usw. (in K). w_A , w_B , w_C usw. stellen die Massenanteile der Monomere A, B, C, usw. im Polymer dar.

Je höher die Glasstemperatur des Polymeren ist, desto größer ist der Anquellwiderstand und somit die Topfzeit gegenüber den vor der Anwendung zugesetzten Monomeren. Ebenso bewirkt ein steigendes Molekulargewicht eine Erhöhung des Anquellwiderstands.

Komponente A b)

Ferner können Vinylacetat, sowie Styrol und/oder Styrolerivate als Monomere eingesetzt werden.

Unter Styrolderivaten versteht man beispielsweise α -Methylstyrol, Chlorstyrol oder p-Methylstyrol.

Komponente A d)

Der Anquellwiderstand kann auch durch den Einbau polarer Monomere, wie Methacrylamid oder Methacrylsäure in das Emulsionspolymerisat gesteuert werden. Dieser steigt mit steigender Menge Methacrylamid bzw. Methacrylsäure an.

Beispiele für weitere polare Monomere sind z.B. Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Itakonsäure, Maleinsäure oder N-Methacryloyloxyethylethylenhamstoff. Auch N-Methylolacrylamid oder –methacrylamid sind denkbar, sofern ihr Anteil so beschränkt wird, dass keine ausgeprägte Vernetzung der Dispersionsteilchen bewirkt wird.

Der Anteil an N-Methylolacrylamid oder –methacrylamid sollte 5 Gew.%, bezogen auf Komponente A, möglichst nicht überschreiten. Bevorzugt ist ein Gehalt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-%.

Eine ausgeprägte Vernetzung würde die Quellung der Teilchen in der Formulierung und damit eine Homogenisierung begrenzen. Der Anteil der polaren Monomeren hängt in erster Linie von der angestrebten Topfzeit der Formulierung ab, er wird aber auch von der Glasstemperatur des Polymeren beeinflusst. Je niedriger die Glasstemperatur liegt, desto höher ist der benötigte Anteil an polaren Monomeren, um einen bestimmten Anquellwiderstand zu erreichen. Weiterhin ist der Anteil an polaren Monomeren auf die Lösekraft der in der Formulierung eingesetzten Monomeren abzustimmen.

In der Regel liegt der Anteil an polaren Monomeren im Bereich von 0 und 20 %, bevorzugt von 1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 2 bis 10 %, insbesondere von 3 bis 10 %, bezogen auf Komponente A.

Methacrylamid und Acrylamid sowie Methacrylsäure und Acrylsäure sind besonders wirksam und werden deshalb bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus Methacrylamid oder Acrylamid mit Methacrylsäure oder Acrylsäure in den Gewichtsverhältnissen von 3 zu 1 bis 1 zu 3.

Komponente A c)

Der Einbau höherer Anteile an mehrfach ungesättigten Monomeren (Vernetzer) beschränkt den erreichbaren Quellungsgrad in der Formulierung und kann auf nanoskaliger Ebene zu einem inhomogenen Polymerisat führen. Dies muss nicht in jedem Fall nachteilig sein, wird aber bevorzugt nicht angestrebt. Deshalb wird der Gehalt an mehrfach ungesättigten Monomeren auf 5 %, bezogen auf Komponente A, beschränkt, bevorzugt liegt er unter 2 %, insbesondere unter 0,5 %.

Besonders bevorzugt werden keine mehrfach ungesättigten Monomeren als Comonomere eingesetzt.

Beispiele für mehrfach ungesättigte Monomere sind

Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Triallylcyanurat oder Allyl(meth)acrylat.

Das Emulsionspolymerisat kann auch als Kern-Schale-Polymer aufgebaut sein. Eine Ausführungsform ist, dass die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt werden, Kern und Schale aber ansonsten gleich aufgebaut sind. In einer anderen Ausführungsform können Kern und Schale sich in der Monomerzusammensetzung unterscheiden. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Glasatemperatur der Schale oberhalb der des Kerns liegt. Zusätzlich

können auch in dieser Ausführungsform die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt sein. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale liegt zwischen 1 : 99 und 99 : 1, d. h. es ist in der Regel unkritisch.

Im allgemeinen wird der Fachmann nur dann den komplexeren Kern-Schale-Aufbau wählen, wenn er damit vorteilhafte Eigenschaften bewirken kann. Meist wird er einen Kern mit niedriger Glasstemperatur wählen, z.B. um die ausgehärteten Filme flexibler zu machen. In solchen Fällen hat die Schale mit höherer Glasstemperatur die Aufgabe, den Anquellwiderstand zu gewährleisten. Hierzu sollte der Schalenanteil hoch genug sein, z.B. 20 %, bezogen auf Komponente A, oder höher. Andererseits lassen sich die Filmeigenschaften nur wenig beeinflussen, wenn der Kernanteil zu gering ist. Vorteilhafterweise wird der Fachmann den Kernanteil oberhalb von 30 %, besser von 50 % wählen.

Die Emulsionspolymerisation wird in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise durchgeführt. Die Durchführung einer Emulsionspolymerisation ist beispielsweise in EP 0376096 B1 beschrieben.

Das Emulsionspolymerisat enthält eine Komponente eines Redoxinitiatorsystems, d.h. entweder ein Peroxyd oder die Beschleunigerkomponente.

Um eine Komponente des Redoxinitiatorsystems in die Dispersionsteilchen hineinzubringen, wird diese bei der Herstellung der Emulsion zugegeben, d.h. zusammen mit Wasser, Monomeren, Emulgatoren und gegebenenfalls weiteren Komponenten emulgiert. Die Komponente des Redoxinitiatorsystems wird so zusammen mit der Emulsion dem Reaktionsgefäß zugeführt. Eine weitere Möglichkeit, eine Komponente des Redoxinitiatorsystems in die Dispersionsteilchen hineinzubringen, besteht darin, diese gegebenenfalls in

einem Monomer oder einem inerten Lösungsmittel gelöst nachträglich der Dispersion zuzusetzen und in die Dispersionsteilchen einquellen zu lassen.

Eine weitere denkbare Variante besteht darin, Initiator- und Beschleunigerkomponente in unterschiedlichen sprühgetrockneten Emulsionspolymeren zu absorbieren und diese dann in einem Monomer oder Monomergemisch zu suspendieren. Die Polymerisation startet dann, wenn beide Polymerkügelchen angequollen sind und somit die Initiatorkomponenten freigesetzt werden. Dabei ist es in der Regel unkritisch, ob die Emulsionspolymerisate gleich oder unterschiedlich zusammengesetzt sind. Eine unterschiedliche Zusammensetzung könnte im Einzelfall den Nachteil haben, dass durch Unverträglichkeiten getrübe Polymerisate erhalten werden, was für bestimmte Anwendungen unerwünscht sein könnte. Der Feststoff kann durch bekannte Verfahren aus der Dispersion gewonnen werden. Hierzu zählen Sprühtrocknung, Gefrierkoagulation mit Abnutschen und Trocknen sowie das Abpressen mittels Extruder. Bevorzugt wird das Polymerisat durch Sprühtrocknung gewonnen.

Das Molekulargewicht der Komponente A beträgt zwischen 10.000 g/mol und 5.000.000 g/mol, bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 1.000.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 100.000 g/mol und 500.000 g/mol. Das Molekulargewicht wird mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Der Anquellwiderstand kann auch durch die Wahl der Teilchengröße eingestellt werden.

Die Primärpartikelgröße der Komponente A beträgt zwischen 50 nm und 2 Micrometer, bevorzugt zwischen 100 nm und 600 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 nm und 400 nm.

Die Teilchengröße wird mit einem Coulter Sub-Micron Particle Analyzer Model N4 MD gemessen.

Komponente B: Die Monomeren

Die Topfzeit der Formulierung aus den Komponenten A, B, C und D kann durch die Anquellkraft der eingesetzten Monomeren in Komponente B beeinflusst werden. Während Methyl(meth)acrylat eine hohe Anquellkraft besitzt und damit zu niedrigeren Topfzeiten führt, erhöhen stärker hydrophobe Monomere, wie beispielsweise 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat und Monomere mit hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethyl(meth)acrylat in der Regel die Topfzeit.

Als Monomere können grundsätzlich alle Methacrylat- und Acrylatmonomeren und Styrol sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Untergeordnete Anteile an anderen Monomeren wie Vinylacetat, Malein- und Fumarsäure und deren Anhydride oder Ester sind möglich, solange die Copolymerisation nicht gestört wird, sind aber nicht bevorzugt. Kriterien für die Auswahl der Monomeren sind deren Lösekraft, Dampfdruck, toxikologische Eigenschaften und Geruch. Beispiele für (Meth)acrylate sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, 1,12-Dodecandiol-di(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, und Allyl(meth)acrylat.

Bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einem Molekulargewicht oberhalb 140 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb 165 g/mol und insbesondere oberhalb 200 g/mol.

Methacrylate erhalten gegenüber Acrylaten aus toxikologischen Gründen den Vorzug. In untergeordneten Mengen, also bis zu 30%, vorzugsweise bis zu 10% und besonders bevorzugt bis zu 5% kann das Monomerengemisch auch funktionelle Monomere wie Hydroxethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester oder Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester enthalten.

Neben hohen Topfzeiten aufgrund geringer Anquellgeschwindigkeit haben Monomere mit hohem Molekulargewicht noch den Vorteil geringer Emissionen.

Komponente C: Das Redoxsystem

Das Redoxsystem besteht beispielsweise aus einem Peroxyd und einer Beschleunigerkomponente.

Als Peroxyde kommen beispielweise Dibenzoylperoxid und Dilaurylperoxyd in Betracht.

Als Beschleunigerkomponente können Amine wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-p-toluidin, eingesetzt werden. Entsprechend können auch m-Toluidin- sowie Xylidinderivate eingesetzt werden.

Als Redox-Startersysteme können neben den bereits erwähnten Peroxid/Amin-Systemen auch Systeme aus Hydroperoxiden und Vanadinaktivatoren eingesetzt werden.

Als Hydroperoxide können z.B. tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Ketonperoxide verwendet werden. Als Ketonperoxide können beispielsweise Methylethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid oder Cyclohexanoperoxid einzeln oder in Mischung eingesetzt werden. Als Vanadinaktivatoren können saure Vanadinphosphate in Kombination mit Coaktivatoren wie Milchsäure, eingesetzt werden.

Diese Aufzählung der Redoxsysteme ist nicht einschränkend zu verstehen, es sind natürlich auch andere Redoxsysteme, z. B. andere Metallverbindungen usw. möglich.

Komponente D:

Die Formulierung kann neben den beschriebenen Komponenten übliche partikuläre Füllstoffe, wie beispielsweise Titandioxyd, Ruß oder Siliziumdioxyd, Glas, Glasperlen, Glaspulver, Quarzsand, Quarzmehl, Sand, Korund, Steingut, Klinker, Schwerspat, Magnesia, Calciumkarbonat, Marmormehl oder Aluminiumhydroxyd, mineralische oder organische Pigmente und Hilfsstoffe enthalten.

Hilfsstoffe können beispielsweise sein: Weichmacher, Verlaufshilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumer, Haftmittel oder Netzmittel. Vorzugsweise ist kein Weichmacher enthalten.

Die partikulären Füllstoffe weisen üblicherweise einen Korndurchmesser von ca. 0,001 mm bis ca. 6 mm auf.

Auf ein Gewichtsteil Polymer werden üblicherweise 0 bis 8 Gewichtsteile Füllstoffe eingesetzt.

Das Mischungsverhältnis

Das Mischungsverhältnis der eingesetzten Komponenten muss stets so gewählt dass eine vollständige Polymerisation des gegebenen Systems erreicht wird. Dazu muss insbesondere eine ausreichende Menge eines Redoxinitiatorsystems zur Verfügung stehen, wobei mindestens eine Komponente des Redoxinitiatorsystems über die eingesetzte Menge an Komponente A zur Verfügung gestellt wird. Das Mischungsverhältnis ist auch von der angestrebten Anwendung abhängig. Diese bestimmt die eingesetzte Menge der Komponenten A – D.

Der Polymeranteil (Komponente A) kann zwischen 0,8 und 70 Gew.-% betragen, und selbst wiederum 0,05 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems enthalten. Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) kann zwischen 30 und 99 Gew.-% betragen. Die Mischung enthält ferner 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens einer Komponente eines Redoxsystems, die den Partner der in den Komponenten A absorbierten Initiator Komponenten darstellt. Es ist aber möglich, dass auch diese Komponente in Polymerteilchen absorbiert eingesetzt wird. Ferner kann die Mischung zwischen 0 und 800 Gew.-% an Füllstoffen, Pigmenten und sonstigen Hilfsstoffen enthalten.

Anwendungen

Das System eignet sich für Klebstoffe, Gießharze, Bodenbeschichtungen, Abdichtmassen, Reaktivdübel, Dentalmasse und ähnliche Anwendungen.

Beispiele

In einer Anwendung als Gießharz wird ein hoher Polymeranteil (Komponente A) bevorzugt. Dieser sollte im Bereich zwischen 40 und 70 Gew.-% liegen. Der Anteil der Redoxkomponente in Komponente A beträgt zwischen 0,01 und 5 Gew.-% bezogen auf Komponente A. Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) liegt damit zwischen 58,8 und 30 Gew.-%. Der Anteil der Komponente C beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%

Im Bereich hochvernetzter Systeme kann es sinnvoll sein, den Gehalt an Polymer (Komponente A) zu begrenzen und nur als Träger einer Redoxinitiatorkomponente einzusetzen. Der Anteil der Komponente A ist daher entsprechend gering und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%. Der Anteil der in Komponente A absorbierten Redoxkomponente ist entsprechend hoch und kann bis zu 10 oder sogar bis zu 30 Gew.-% bezogen auf Komponente A betragen. Der Anteil des ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) liegt daher zwischen 98,8 und 90 Gew.-%. Der Anteil der Komponente C beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%.

Herstellung der Emulsionspolymerisate

Alle Emulsionspolymerisate wurden im Zulaufverfahren hergestellt.

Die Vorlage wurde im Reaktionsgefäß 5 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 über einen Zeitraum von 3 h und Zulauf 2 über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Die Zuläufe 1 und 2 wurden vor Zugabe zur Reaktionsmischung emulgiert.

Die erhaltene Dispersion wurde anschließend sprühgetrocknet.

Die Ansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Vorlage	Zulauf 1	Zulauf 2	Charakterisierung
Polymer 2	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 627,2 g MMA, 12,8 g MAA	r_{NS} : 188 nm, r_{NS} Kern = 167 nm, mittlerer Teilchengröße, Gerät : Coulter Sub-Micron Particle Analyzer Model N4 MD 684 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 39,8 %
Polymer 3	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 608 g MMA, 32 g MAA	r_{NS} : 160 nm, r_{NS} Kern = 138 nm 710 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 38,9 %
Polymer 4	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 588,8 g MMA, 51,2 g MAA	r_{NS} : 208 nm, r_{NS} Kern = 181 nm 710 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 39,4 %
Polymer 5	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1280 g MMA	r_{NS} : 156 nm, r_{NS} Kern = 127 nm
Polymer f	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1254,4 g MMA, 25,6 g MAS	r_{NS} : 163 nm, r_{NS} Kern = 133 nm F. G.: 39,9 %
Polymer 6	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1216,0 g MMA, 64,0 g MAS	r_{NS} : 158 nm, r_{NS} Kern = 129 nm

Tabelle 1

Polymer 7	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1152,0 g MMA, 128,0 g MAS	r_{KS} : 180 nm, r_{KS} Kern = 144 nm F. G.: 40,1 %
Polymer 8	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1254,4 g MMA, 25,6 g MAA	r_{KS} : 195 nm, r_{KS} Kern = 145 nm F. G.: 40,5 %
Polymer 9	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1216,0 g MMA, 64,0 g MAA	r_{KS} : 160 nm, r_{KS} Kern = 124 nm F. G.: 39,6 %
Polymer 10	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1177,6 g MMA, 102,4 g MAA	r_{KS} : 151 nm, r_{KS} Kern = 116 nm F. G.: 40,0 %
Polymer 11	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1152,0 g MMA, 64,0 g MAA, 64,0 g MAS	r_{KS} : 184 nm, r_{KS} Kern = 145 nm F. G.: 40,4 %
Polymer 12	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	r_{KS} : 183 nm F. G.: 39,3 %

Tabelle 1

Polymer 13	1280,0 G Wasser; 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 36,5 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	r_{NS} : 187 nm, F. G.: 39,7 %
Polymer 14	1240,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,269 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleinsäure) 0,143 g NaHCO ₃	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 3,19 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleinsäure) 1,7 g NaHCO ₃ 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 36,6 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	r_{NS} : 187 nm, F. G.: 39,5%
Polymer 15	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	2560 g Wasser 12,78 g Marlon PS60 2,4 g NaPS 2496 g MMA 64 g MAA	2,4 g Trigonox A-W70	r_{NS} : 135 nm, F. G.: 39,8%
Polymer 16	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	2560 g Wasser 12,78 g Marlon PS60 2,4 g NaPS 2355,2 g MMA 204,8 g MAA	2,4 g Trigonox A-W70	r_{NS} : 165 nm, F.G.: 39,6 %
Polymer 17	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 1216 g MMA 64 g MAA 25,6 g N,N-Dimethyl-p-toluidin	r_{NS} : 186 nm, F. G.: 39,5%

Tabelle 1

r_{ns} : Teilchenradius des Gesamteilchens in nm	
Abkürzungen:	
Marlon PS 60:	Emulgator, Hersteller: Sasol
NaPS:	Natriumpersulfat
Trigonox A-W70:	verkapselter Initiator, Hersteller: Alzo Nobel
MMA:	Methacrylsäuremethylester
MAS:	Methacrylsäure
MAA:	Methacrylamid

Herstellung einer Monomer-Polymer-Mischung und Bestimmung der Topfzeit/Anquellzeit

20 g (= 40 Gew.-%) des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt. 30 g (= 60 Gew.-%) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. einer Monomermischung (Komponente B) zugegeben und mit einem Holzspatel solange gerührt bis die Mischung als nicht mehr verarbeitbar angesehen wird. Diese Zeit wird als Anquell- bzw. Topfzeit angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Versuche ohne Aushärtung zeigen, wie durch Einbau von polaren Monomeren der Anquellwiderstand erhöht werden kann.

Tabelle 2 Topf-/Anquellzeiten/Polymerisationszeiten

Polymer	Zusammensetzung	ETMA: 2-(2-(2-Ethoxyethoxy)-ethoxy)ethylmethacrylat THFMA: Tetrahydrofurylmethacrylat, 1,4-BDDMA: 1,4-Butandiol-dimethacrylat	Monomer Komponente B	Anquellzeit [min]	Polyzeit [min]	dt [min] zwischen Anquellzeit und Polyzeit	PT [°C]	Polymerisationsmethode
1	100 % MMA							
	Kern 75 %		Schale 25 %					
			ETMA	17				
			THFMA	8				
2	100 % MMA		98 % MMA - 2 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 710 ppm tert. Butylhydroperoxid	21				
			THFMA	11				
3	100 % MMA		95 % MMA - 5 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 710 ppm tert. Butylhydroperoxid	80				
			THFMA	40				
4	100 % MMA		92 % MMA - 8 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 684 ppm tert. Butylhydroperoxid	207				
			THFMA	107				
5	Kern 50 % 100 % MMA		Schale 50 % 100 % MMA + 0,0625 % Trigonox A-W70	30				
6	100 % MMA		98 % MMA - 2 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	12				
			ETMA	95				
7	100 % MMA		95 % MMA - 5 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	16				
			ETMA	> 240 < 960				
			ETMA	24				
8	100 % MMA		90 % MMA - 10 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	> 1200				
			ETMA	29				

Tabelle 2 Topf-/Anquellzeiten/Polymerisationszeiten

Polymerisationen Amin verkapselt									
Kern 50 %	Schale 50 %								
100 % MMA	95 % MMA - 5 % MAA + 1 % N,N-Dimethyl-p-toluidin	ETMA	74	77	3	52		A	
		ETMA + 2 % MAS	n. b.	66		63		A	
		ETMA/THFM A 80/20	n. b.	67		62		A	
		THFMA	38	47	9	80		A	
		THFMA + 2 % MAS	38	41	3	85		A	

*) Peak maximum der Polymerisationstemperatur

Bestimmung der Polymerisationszeiten:

Die Polymerisationszeit ist definiert als die Zeit, die ein Ansatz vom Polymerisationsstart (Zugabe der Initiatoren), bis zum Erreichen der Polymerisationspitzen­temperatur benötigt. Als Ergebnis wird die benötigte Zeit und die Spitzentemperatur angegeben. Die Messung erfolgt mittels Kontaktthermometer unter Aufzeichnung des Temperaturverlaufs.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Alle Polymerisationen wurden im gleichen Mischungsverhältnis, wie schon bei der Bestimmung der Topfzeit beschrieben durchgeführt.

dabei bedeutet:

Polymerisationsverfahren A: 1,4 Gew.-% technisches Benzoylperoxid BP-50-FT (BP-50-FT ist ein weißes fließfähiges Pulver, Gehalt 50 Masse-% Dibenzoylperoxid, mit einem Phthalsäureester phlegmatisiert) bezogen auf Monomer, d.h. Komponente B (0,42 g auf 30 g Monomer) werden mit 20 g Polymerpulver (Komponente A) vermischt. Die zweite Redoxkomponente, das entsprechende Amin, wird absorbiert in Komponente A, durch Zugabe der Komponente A geliefert.

Polymerisationsverfahren B: 0,3 Gew.-% VN-2 (Vandadiumverbindung, 0,2 % V, Lösung in Monobutylphosphat) + 0,5 Gew.-% Milchsäure werden in der Monomerphase, d.h. Komponente B gelöst (90 mg VN2 + 150 mg Milchsäure auf 30 g Monomer). Die fehlende Redoxkomponente, das Hydroperoxid, wird durch Zugabe der Komponente A, in welcher es absorbiert vorliegt, geliefert.

Patentansprüche

1. Durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

0,8 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

30 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

40 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren),

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

4. **Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:**

Komponente A

10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente (Komponente C) bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A ein Polymerisat aus

- a) 5 – 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20° C
- b) 0 – 70 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines mit dem (Meth)acrylatmonomeren copolymerisierbaren Monomeren
- c) 0 – 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, einer mehrfach ungesättigten Verbindung und
- d) 0 – 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines polaren Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20° C,

und dass die Komponente B aus 2-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)ethylmethacrylat, Tetrahydrofururymethacrylat oder 1,4-Butandiol dimethacrylat und dass die Komponente C als Peroxid Dibenzoylperoxid oder Dilaurylperoxid und als Beschleunigerkomponente N,N-Dimethyl-p-toluidin oder N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin aufweist.

6. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5 als Klebstoff.

7. **Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 - 5
als Glessharz.**
8. **Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 - 5
als Bodenbeschichtung.**
9. **Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5
als Masse für Reaktivdübel.**
10. **Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5
als Dentalmasse.**
11. **Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5
als Abdichtmasse**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 2004/005763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D4/06 C09J4/06 C08J3/03 C08F265/06 C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L C09D C09J C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/002259 A1 (BRAUM MANFRED ET AL) 3 January 2002 (2002-01-03) the whole document	1-5, 8
X	US 2002/068785 A1 (ROHRER MONIKA ET AL) 6 June 2002 (2002-06-06) the whole document	1-5, 8, 11
X	US 2003/099819 A1 (SCHRODER AXEL ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) the whole document	1-7
X	EP 1 249 221 A (TOKUYAMA CORP ; TOKUYAMA DENTAL CORP (JP)) 16 October 2002 (2002-10-16) the whole document	1-6, 10
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2004

Date of mailing of the international search report

21/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 2004/005763

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 561 352 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 22 September 1993 (1993-09-22) the whole document	1-6
X	US 4 296 006 A (BUGDAHL VOLKER ET AL) 20 October 1981 (1981-10-20) the whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 2004/005763

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002002259	A1	03-01-2002	DE 19826412 A1	23-12-1999
			AT 246226 T	15-08-2003
			CA 2274924 A1	16-12-1999
			DE 59906414 D1	04-09-2003
			DK 965619 T3	24-11-2003
			EP 0965619 A1	22-12-1999
			ES 2204033 T3	16-04-2004
			JP 2000080305 A	21-03-2000
			PL 333762 A1	20-12-1999
			SK 79899 A3	10-05-2001
US 2002068785	A1	06-06-2002	DE 10051762 A1	02-05-2002
			CA 2359330 A1	18-04-2002
			EP 1199332 A2	24-04-2002
			JP 2002161105 A	04-06-2002
US 2003099819	A1	29-05-2003	DE 19902683 C1	02-11-2000
			CA 2296927 A1	23-07-2000
			EP 1022295 A2	26-07-2000
			JP 2000211071 A	02-08-2000
			US 6509086 B1	21-01-2003
EP 1249221	A	16-10-2002	JP 2002161013 A	04-06-2002
			EP 1249221 A1	16-10-2002
			US 2003050359 A1	13-03-2003
			WO 0243669 A1	06-06-2002
EP 0561352	A	22-09-1993	US 5286821 A	15-02-1994
			AU 3305493 A	21-10-1993
			CA 2091701 A1	18-09-1993
			EP 0561352 A1	22-09-1993
			JP 2112641 C	21-11-1996
			JP 6093235 A	05-04-1994
			JP 7116249 B	13-12-1995
			KR 9608486 B1	26-06-1996
			US 5376746 A	27-12-1994
US 4296006	A	20-10-1981	DE 2906844 B1	06-12-1979
			GB 2043660 A ,B	08-10-1980
			JP 55115462 A	05-09-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 2004/005763

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D4/06 C09J4/06 C08J3/03 C08F265/06 C08F2/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L C09D C09J C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/002259 A1 (BRAUM MANFRED ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03) das ganze Dokument	1-5,8
X	US 2002/068785 A1 (ROHRER MONIKA ET AL) 6. Juni 2002 (2002-06-06) das ganze Dokument	1-5,8,11
X	US 2003/099819 A1 (SCHRODER AXEL ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29) das ganze Dokument	1-7
X	EP 1 249 221 A (TOKUYAMA CORP ; TOKUYAMA DENTAL CORP (JP)) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) das ganze Dokument	1-6,10
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005763

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 561 352 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 22. September 1993 (1993-09-22) das ganze Dokument -----	1-6
X	US 4 296 006 A (BUGDAHL VOLKER ET AL) 20. Oktober 1981 (1981-10-20) das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005763

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002002259 A1	03-01-2002	DE 19826412 A1 AT 246226 T CA 2274924 A1 DE 59906414 D1 DK 965619 T3 EP 0965619 A1 ES 2204033 T3 JP 2000080305 A PL 333762 A1 SK 79899 A3	23-12-1999 15-08-2003 16-12-1999 04-09-2003 24-11-2003 22-12-1999 16-04-2004 21-03-2000 20-12-1999 10-05-2001
US 2002068785 A1	06-06-2002	DE 10051762 A1 CA 2359330 A1 EP 1199332 A2 JP 2002161105 A	02-05-2002 18-04-2002 24-04-2002 04-06-2002
US 2003099819 A1	29-05-2003	DE 19902683 C1 CA 2296927 A1 EP 1022295 A2 JP 2000211071 A US 6509086 B1	02-11-2000 23-07-2000 26-07-2000 02-08-2000 21-01-2003
EP 1249221 A	16-10-2002	JP 2002161013 A EP 1249221 A1 US 2003050359 A1 WO 0243669 A1	04-06-2002 16-10-2002 13-03-2003 06-06-2002
EP 0561352 A	22-09-1993	US 5286821 A AU 3305493 A CA 2091701 A1 EP 0561352 A1 JP 2112641 C JP 6093235 A JP 7116249 B KR 9608486 B1 US 5376746 A	15-02-1994 21-10-1993 18-09-1993 22-09-1993 21-11-1996 05-04-1994 13-12-1995 26-06-1996 27-12-1994
US 4296006 A	20-10-1981	DE 2906844 B1 GB 2043660 A ,B JP 55115462 A	06-12-1979 08-10-1980 05-09-1980